

PCT/JP 2004/010508

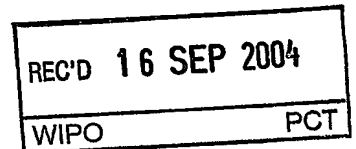
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

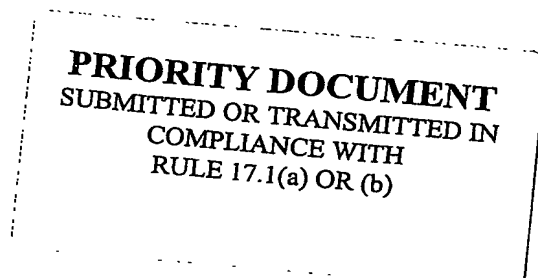
出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 9月26日



出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-335760  
[ST. 10/C]: [JP 2003-335760]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社フルヤ金属

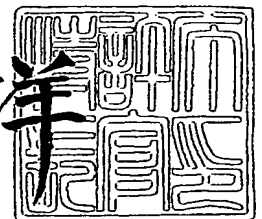
BEST AVAILABLE COPY



2004年 9月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KFK0308  
【あて先】 特許庁長官今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C23C 14/34  
C22C 5/06  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都豊島区南大塚 2 丁目 3 7 番 5 号株式会社フルヤ金属内  
【氏名】 渡邊 篤  
【特許出願人】  
【識別番号】 000136561  
【氏名又は名称】 株式会社フルヤ金属  
【代表者】 古屋 堯民  
【代理人】  
【識別番号】 100115794  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 今下 勝博  
【電話番号】 03-3575-2752  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100119677  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岡田 賢治  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 205096  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0306647

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

Ag (銀) を主成分とし、  
Pd (パラジウム) 含量を 0.10～2.89wt%、Cu (銅) 含量を 0.10～2.89wt%、Ge (ゲルマニウム) 含量を 0.01～1.50wt% とし、  
且つ Pd、Cu 及び Ge の合計含量を 0.21～3.00wt% として、少なくとも 4 元素からなる組成を有することを特徴とする銀合金。

**【請求項 2】**

Ag 含量を 97.00～99.79wt% として、4 元素のみからなる組成を有することを特徴とする請求項 1 記載の銀合金。

**【請求項 3】**

Cu と Ge の含量比である Cu 含量 / Ge 含量を (1/20) ～ (20/1) としたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の銀合金。

**【請求項 4】**

請求項 1、2 又は 3 記載の銀合金で形成されたことを特徴とする銀合金スパッタリングターゲット材。

**【請求項 5】**

請求項 1、2 又は 3 記載の銀合金で形成されたことを特徴とする銀合金薄膜。

**【請求項 6】**

前記銀合金薄膜は反射膜であることを特徴とする請求項 5 記載の銀合金薄膜。

**【請求項 7】**

前記銀合金薄膜はパターン形成された電極又は配線であることを特徴とする請求項 5 記載の銀合金薄膜。

**【請求項 8】**

請求項 6 記載の反射膜を備えることを特徴とする自発光型ディスプレイ。

**【請求項 9】**

請求項 6 記載の反射膜を備えることを特徴とするフラットパネルディスプレイ。

**【請求項 10】**

請求項 6 記載の反射膜を備えることを特徴とする反射電極。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】銀合金、そのスパッタリングターゲット材及びその薄膜

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐熱性・耐硫化性に優れた銀合金、その銀合金の組成を有するスパッタリングターゲット材及びその銀合金薄膜に関する。さらに、その銀合金薄膜は、液晶ディスプレイ等のディスプレイの反射膜や反射電極膜或いは電極膜、配線等の用途に適するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

カラー液晶ディスプレイの製造において、カラーフィルター等の組みつけ等で行われる加熱工程では250℃程度まで加熱されるため、反射電極膜は、その加熱に耐えうる耐熱性が求められる。従来、反射電極膜としてAl（アルミニウム）やAlを主成分とする合金が用いられてきたが、高反射率と低抵抗率を期待して反射電極膜材料として銀合金の検討がなされている。

## 【0003】

例えば、反射電極膜や反射配線電極膜に適した銀合金についてAg（銀）-Pd（パラジウム）-Cu（銅）系銀合金の開示が本出願人によってなされている。（例えば特許文献1～3を参照。）。

【特許文献1】特開2000-109943号公報、請求項4

【特許文献2】特開2001-192752号公報、請求項1

【特許文献3】特開2001-226765号公報、請求項2

## 【0004】

特許文献1～3に記載されたAg-Pd-Cu系銀合金は、純銀と比較して耐候性が向上する。しかし、Ag-Pd-Cu系銀合金からなる反射電極膜は、上記加熱工程を経ると、後述の比較例で述べるように、表面ラフネスの成長やヒロックの発生が多少なりとも生じてしまい、反射率の低下が起きてしまった。さらに、加熱により硫化が促進され、耐硫化性については十分な改善がなされていなかった。Ag-Pd-Cu系銀合金の硫化に伴って反射電極膜の黄色化が生じ、カラー液晶ディスプレイの輝度の低下をもたらした。そこで、より高性能、すなわちより高い耐熱性と、従来の銀合金では得られていない耐硫化性を有する銀合金が求められていた。

## 【0005】

ところで、カラー液晶ディスプレイの製造時の加熱工程を経ないCD-ROM等の光学記録媒体の反射膜として、Ag-Pd系銀合金にGe（ゲルマニウム）を含有させる発明の開示がある（例えば特許文献4を参照。）。ここで、Geは銀合金の耐候性、具体的には反射膜の長時間使用による反射率低下を防止する効果があるとしている。

【特許文献4】特開2003-193155号公報、請求項1

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、カラー液晶ディスプレイの製造工程である上記加熱工程を経ても、熱劣化による反射率の低下が極めて少なく且つ硫化による黄色化を生じにくいという2つの特性を併せ持った反射電極膜を形成しうるAg-Pd-Cu-Ge系銀合金を提供することを目的とする。

## 【0007】

本発明は、Ag-Pd-Cu-Ge系銀合金の形態として銀合金スパッタリングターゲット材及び銀合金薄膜を提供することを目的とする。

## 【0008】

本発明は、Ag-Pd-Cu-Ge系銀合金を薄膜化することで、反射膜、配線、電極又は反射電極として利用することを目的とし、さらにAg-Pd-Cu-Ge系銀合金が

らなる反射膜、配線、電極又は反射電極を備えた自発光型ディスプレイ、フラットパネルディスプレイを提供することを目的とする。Ag-Pd-Cu-Ge系銀合金薄膜の反射率の低下、硫化が少ないため、輝度を高くすることが出来る。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、耐熱性と耐硫化性に優れた銀合金を開発するため銀合金の組成を鋭意検討した結果、Ag-Pd合金にCuとGeを同時に存在させることで、CuとGeの相乗作用によって優れた耐熱性が得られ、且つGeの作用によって耐硫化性が得られることを発見し、本発明を完成させた。すなわち、本発明に係る銀合金は、Agを主成分とし、Pd含量を0.10～2.89wt%、Cu含量を0.10～2.89wt%、Ge含量を0.01～1.50wt%とし、且つPd、Cu及びGeの合計含量を0.21～3.00wt%として、少なくとも4元素からなる組成を有することを特徴とする。ここで、本発明に係る銀合金では、Ag含量を97.00～99.79wt%として、4元素のみからなる組成を有することが好ましい。さらに、CuとGeの含量比であるCu含量/Ge含量を(1/20)～(20/1)とすることが好ましい。

【0010】

本発明に係る銀合金スパッタリングターゲット材は、前記組成の銀合金で形成されたことを特徴とする。

【0011】

また本発明に係る銀合金薄膜は、前記銀合金で形成されたことを特徴とする。本発明に係る銀合金薄膜は、反射膜あるいはパターン形成された電極又は配線であることを含む。

【0012】

さらに本発明は、本発明に係る反射膜を備える、自発光型ディスプレイ、フラットパネルディスプレイ又は反射電極にも及ぶ。

【発明の効果】

【0013】

本発明の銀合金は、CuとGeの相乗作用によって優れた耐熱性を発揮し、且つGeの存在により優れた耐硫化性を発揮する。結果として、優れた耐熱性と耐硫化性を同時に有するものである。したがって、反射電極膜とした場合において、カラー液晶ディスプレイの製造工程である上記加熱工程を経ても、熱劣化による反射率の低下が極めて少なく且つ硫化による黄色化を生じにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。

【0015】

本実施形態に係る銀合金は、Agを主成分とし、Ag、Pd、Cu、及びGeの少なくとも4元素からなる組成を有する。本実施形態に係る銀合金はAgを主成分とするが、反射電極膜材料とする場合、Al若しくはAl合金と比較して、反射電極膜の高反射率と低抵抗率を期待するものである。本実施形態に係る銀合金は、Ag-Pd-Cu-Ge系の4元素からなる組成を基本とし、銀合金中のAg含量を97.00～99.79wt%とすることが好ましい。もっとも、少なくとも4元素からなる組成の銀合金としたのは、基本となる組成はAg-Pd-Cu-Ge系であるものの、本発明の効果を奏する範囲内において、第5の元素を適宜、添加しても良いとする趣旨である。

【0016】

本実施形態に係る銀合金では、Pd含量を0.10～2.89wt%、好ましくは0.5～2.0wt%とする。Pdを添加するとAgの粒界に均一にPdを分散侵入させることができ、Agの保有する高温及び高湿（多湿）環境下での耐候性の無さが改善されるが、Pd含量が0.10wt%未満であると、耐候性の改善効果が発現しにくくなる。一方、Pd含量が2.89wt%を超えると、Cu、Geの2元素の添加の必要性から、結局

Ag 含量が少なくなるため、本来の反射率の低下が見られる。

【0017】

本実施形態に係る銀合金では、Cu 含量を 0.10～2.89 wt %、好ましくは 0.20～2.0 wt % とする。単に Ag に Pd を添加するだけでは、例えば 250℃ 1 時間程度の加熱工程を経ると、後述の比較例で述べるように、凝集による表面ラフネスの成長やヒロックの発生が顕著に見受けられた。そこで、Pd 含量を上記範囲内に抑え、更に第三元素として Cu を銀合金に 0.10～2.89 wt % 含有させる。Cu 含量が 0.10 wt % 未満であると、ヒロック抑制の改善効果が発現しにくくなる。一方、Cu 含量が 2.89 wt % を超えると、Pd、Ge の 2 元素の添加の必要性から、結局 Ag 含量が少なくなるため、本来の反射率の低下が見られる。

【0018】

本実施形態に係る銀合金では、Ge 含量を 0.01～1.50 wt %、好ましくは 0.05～1.0 wt % とする。単に Ag-Pd-Cu 系銀合金では、例えば 250℃ 1 時間程度の加熱工程を経ると、後述の比較例で述べるように、凝集による表面ラフネスの成長やヒロックの発生が多少なりとも生じてしまい、反射率の低下が起きてしまった。さらに、加熱により硫化が促進され、硫化については十分な改善がなされていなかったため、Ag-Pd-Cu 系銀合金の硫化に伴って反射電極膜の黄色化が生じ、カラー液晶ディスプレイの輝度の低下をもたらした。そこで、耐硫化性の向上のため、また Cu と Ge の相乗作用による耐熱性の向上のため、第 4 元素として Ge を銀合金に 0.01～1.50 wt % 含有させる。Ge 含量が 0.01 wt % 未満であると、耐熱性及び耐硫化性の向上が発現しにくくなる。一方、Ge 含量が 1.50 wt % を超えると、Pd、Cu の 2 元素の添加の必要性から、結局 Ag 含量が少なくなるため、本来の反射率の低下、耐候性の低下、さらに電気抵抗率の増加がみられる。

【0019】

本実施形態に係る銀合金では、Pd、Cu 及び Ge の合計含量を 0.21～3.00 wt % とすることが好ましい。Pd、Cu 及び Ge の合計含量が 0.21 wt % 未満であると、Pd、Cu 及び Ge の含量が少ないために、耐候性、耐熱性、耐硫化性が得られない。一方、Pd、Cu 及び Ge の合計含量が 3.00 wt % を超えると、銀本来の反射率が得られなくなると共に電気抵抗率の増加がみられる。

【0020】

さらに本実施形態に係る銀合金では、Cu と Ge の含量比である Cu 含量 / Ge 含量は (1/20) ～ (20/1) とすることが好ましい。実施例で説明するように、Ag-Pd に Cu と Ge を添加することで、Cu の添加若しくは Ge の添加では得られない、加熱処理後の柱状粒子の成長抑制及び硫化の抑制がなされる。これは Cu と Ge が共存することにより実現される。したがって、Cu と Ge が Ag-Pd-Cu-Ge 系銀合金において共存による効果を発揮し、加熱処理後の柱状粒子の成長抑制を充分とするために、Cu 含量 / Ge 含量を (1/20) ～ (20/1) の範囲とすることが好ましい。

【0021】

次に本実施形態に係る銀合金で銀合金スパッタリングターゲット材を製造する方法について説明する。

【0022】

Ag、Pd、Cu、Ge の各地金の秤量を行い、坩堝に投入する。このとき、坩堝はカーボン質坩堝等の酸素含有率の少ないものが選択される。或いはアルミナ坩堝、マグネシア坩堝を使用しても良い。カーボン質坩堝を選択した場合、高周波加熱が可能であるため、各地金を投入したカーボン質坩堝を高周波溶解炉に入れ、真空引きを行なう。このときの圧力は 1.33 Pa 以下とする。そして、溶解室内を Ar 雰囲気 (1.33×10<sup>4</sup> ～ 8.0×10<sup>4</sup> Pa) として、溶解を開始する。溶解温度は 1050～1400℃ とする。このとき、Ag を 97.00～99.79 wt %、Pd を 0.10～2.89 wt %、Cu を 0.10～2.89 wt %、Ge 含量を 0.01～1.50 wt % とし、Pd、Cu 及び Ge の合計含量を 0.21～3.00 wt % とし、且つ Cu と Ge の含量比である

Cu 含量/Ge 含量を (1/20) ~ (20/1) という組成にて熔融する。

#### 【0023】

熔融状態が安定化した後、鑄型に熔融物を傾注し、インゴットを作製する。鑄型の種類は、酸素含有率が少ないカーボン質の鑄型のほか、鉄鑄型、アルミナ鑄型を使用することもできる。内部のガスを外に放出させやすくするために、図1に示すように鑄型を上部加熱するか若しくは図2に示すように下部冷却を行なう。図1において鑄型の上部を加熱する場合は、電気抵抗式加熱若しくは高周波コイルによる加熱を行なう。常温まで冷却後、図3に示すようにインゴットの上部（押湯部）を a-a' ラインでカットする。

#### 【0024】

インゴットを 600~900℃ で熱処理し、熱間鍛造、圧延を行なう。圧延を行なう間に焼鈍しを行なう。焼鈍しは製品肉厚の2倍以上のときと、最終段階のときに行なう。焼鈍し温度は微細で均一な結晶粒をそろえるため、300~700℃ とする。焼鈍しは、真空中若しくは不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。その後プレス機、レベラーを用いてそり修正を行う。

#### 【0025】

旋盤やフライス盤等で表面または外周を切削して、製品形状とする。製品の全面を研磨しても良い。表面粗度を調整し、最終的に本発明の Ag 合金のスパッタリングターゲット材を作製することができる。

#### 【0026】

上述のように、本実施形態の銀合金のスパッタリングターゲット材を作製する場合において、Ag に対して Pd、Cu、Ge を添加して熔融する場合においても、従来行われている容易な方法を適用することができ、価格的にも製法的にもメリットが大きい。

#### 【0027】

本実施形態に係る銀合金薄膜の製造方法について説明する。本実施形態に係る銀合金薄膜は、上記銀合金スパッタリングターゲット材を用いてスパッタリング法により成膜することで得られる。また、4元素を複数のターゲットに分けて、同時にスパッタリングして、各元素の放電量を制御して、本実施形態に係る銀合金の組成となるように成膜を行っても良い。

#### 【0028】

なお、本実施形態に係る銀合金薄膜を成膜する際には、基板との薄膜の間に適宜密着層を設けても良い。この場合に、各種のガラス基板の密着助長下地膜としては、Si、Ta、Ti、Mo、Cr、Al、ITO、ZnO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub> が望ましい。

#### 【0029】

本実施形態に係る4元素系銀合金は、電気抵抗率は3元素（Ag-Pd-Cu）系と同等であった。

#### 【0030】

本実施形態に係る銀合金薄膜は、耐候性、耐熱性、耐硫化性に優れているため、自発光型ディスプレイ、フラットパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ等の反射電極膜・反射膜、配線、光ディスク媒体の反射膜、電磁波遮蔽膜などの用途がある。本実施形態に係る銀合金薄膜は、本実施形態に係る銀合金は、上記薄膜材料のみならず宝飾材料等の用途がある。

#### 【実施例】

##### 【0031】

(実施例1)

##### 【0032】

実施形態に示した方法で、98.7Ag-0.8Pd-0.3Cu-0.2Ge（Ag 含量；98.7wt%、Pd 含量；0.8wt%、Cu 含量；0.3wt%、Ge 含量；0.2wt% を意味する。以下この表記法により銀合金の組成を示す。）の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平

滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜して実施例 1 とした。膜厚は 200 nm であった。成膜した薄膜の AFM (原子間力顕微鏡、Atomic Force Microscope、SII 社製、型番 SPA300HV) 画像を図 4 (a) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 1.410、RMS (nm) は 1.785、P-V (nm) は 14.07 であった。さらに分光光度計 (島津製作所社製、型番 UV-3100PC) により、実施例 1 の銀合金薄膜の反射率を測定した。用いた波長域は 400~800 nm とした。結果を図 5 に示した。

(実施例 2)

【0033】

実施例 1 の銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを実施例 2 とした。実施例 2 の銀合金薄膜についても実施例 1 と同様に AFM 観察を行い、AFM 画像を図 6 (a) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 1.693、RMS (nm) は 2.203、P-V (nm) は 24.55 であった。さらに、実施例 2 の銀合金薄膜の反射率を実施例 1 と同様に測定した。結果を図 7 に示した。

(比較例 1)

【0034】

実施形態に示した方法で、99.2Ag-0.8Pd の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜して比較例 1 とした。膜厚は 200 nm であった。実施例 1 と同様に成膜した薄膜の AFM 画像を図 4 (b) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 6.265、RMS (nm) は 8.447、P-V (nm) は 64.31 であった。さらに比較例 1 の銀合金薄膜の反射率を測定した。結果を図 5 に示した。

(比較例 2)

【0035】

比較例 1 の銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを比較例 2 とした。比較例 2 の銀合金薄膜についても実施例 1 と同様に AFM 観察を行い、AFM 画像を図 6 (b) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 6.265、RMS (nm) は 8.447、P-V (nm) は 64.31 であった。さらに、比較例 2 の銀合金薄膜の反射率を実施例 1 と同様に測定した。結果を図 7 に示した。

(比較例 3)

【0036】

実施形態に示した方法で、98.9Ag-0.8Pd-0.3Cu の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜して比較例 3 とした。膜厚は 200 nm であった。実施例 1 と同様に成膜した薄膜の AFM 画像を図 4 (c) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 1.533、RMS (nm) は 1.977、P-V (nm) は 16.98 であった。さらに比較例 3 の銀合金薄膜の反射率を測定した。結果を図 5 に示した。

(比較例 4)

【0037】

比較例 3 の銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを比較例 4 とした。比較例 4 の銀合金薄膜についても実施例 1 と同様に AFM 観察を行い、AFM 画像を図 6 (c) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 2.034、RMS (nm) は 2.850、P-V (nm) は 35.85 であった。さらに、比較例 4 の銀合金薄膜の反射率を実施例 1 と同様に測定した。結果を図 7 に示した。

(比較例 5)

【0038】

実施形態に示した方法で、99.0Ag-0.8Pd-0.2Ge の銀合金スパッタリ



ングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜して比較例 5 とした。膜厚は 200 nm であった。実施例 1 と同様に成膜した薄膜の A FM 画像を図 4 (d) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 1.794、RMS (nm) は 2.280、P-V (nm) は 21.16 であった。さらに比較例 5 の銀合金薄膜の反射率を測定した。結果を図 5 に示した。

(比較例 6)

#### 【0039】

比較例 5 の銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを比較例 6 とした。比較例 6 の銀合金薄膜についても実施例 1 と同様に A FM 観察を行い、A FM 画像を図 6 (d) に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra (nm) は 8.794、RMS (nm) は 11.80、P-V (nm) は 83.98 であった。さらに、比較例 6 の銀合金薄膜の反射率を実施例 1 と同様に測定した。結果を図 7 に示した。

#### 【0040】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1～6 を比較することで、銀合金の耐熱性を評価することができる。まず、図 4 を参照して成膜した反射膜の A FM 画像による微細構造の比較を実施例 1、比較例 1、3、5 より評価する。銀合金薄膜の結晶粒の大きさは、2 元素系である比較例 1 が明らかに大きい。残りの 3 つはいずれも細かいが、表面粗さ解析によると、比較例 5、比較例 3、実施例 1 の順に微細になる。一方、図 5 により実施例 1、比較例 1、3、5 の反射率を比較すると、最も反射率の高いもの（比較例 1）と最も反射率の低いもの（実施例 1）との差は、せいぜい 1～2% 程度である。反射率は、銀合金中の銀含量が多いほど高い傾向にある。

#### 【0041】

次に図 6 を参照して加熱処理後の反射膜の A FM 画像による微細構造の比較を実施例 2、比較例 2、4、6 より評価する。銀合金薄膜の結晶粒の大きさは、比較例 6 と比較例 2 とが明らかに大きく、加熱処理により粒成長が見られた。比較例 4 は粒成長がわずかにみられ、とくに一部の粒子のみが柱状に高く成長していた。図 6 (b) の A FM 画像の高輝度部分は、高く柱状成長した粒子である。一方、実施例 2 は粒成長ほとんどみられなかった。表面粗さ解析の結果と A FM 画像の目視による粒成長の程度とは相関関係が見られた。一方、実施例 2、比較例 2、4、6 の反射率を比較する。比較例 2、4、6 が熱処理前である比較例 1、3、5 とそれぞれ比較すると反射率が例えば 400 nm において、21～25% ほど大きく低下した。一方、実施例 2 と実施例 1 を比較すると、加熱処理による反射率の低下は 7% 程度である。したがって、実施例 2 は、比較例 2、4、6 と比較すると、400 nm において 13～17% も反射率が高かった。

#### 【0042】

実施例 1、2 並びに比較例 1～6 の比較により、次のことがわかる。Ag-Pd 系に Cu 若しくは Ge 若しくは Cu-Ge を添加するといずれにおいても薄膜の微細粒子化を実現できる。そして、Cu の添加は加熱による粒成長を抑制するが、局所的に成長する大きな柱状結晶の成長を抑制するまでには至らない。一方、Ge の添加は加熱による粒成長を引き起こす。ところが、Cu-Ge の添加は加熱による粒成長及び柱状結晶の成長ともに抑制する。Ge が添加されると粒成長が引き起こされるのに対し、Cu と Ge が同時に添加されると粒成長及び柱状結晶の成長ともに抑制する理由は定かでないが、Cu と Ge がいずれか一方添加される場合と比較して、同時に銀合金に含有されることにより上記の粒成長の抑止効果が得られたと考える。さらに、図 5 と図 7 を比較した場合、実施例 2 が加熱処理を経ても依然として高反射率を維持しているのは、反射膜の表面ラフネスの成長やヒロックの発生を抑止しているからと考えられる。また、実施例 2、比較例 2、4、6 を目視観察すると、比較例 2、4、6 がやや硫化されて黄色化していたのに対して、実施例 2 では着色していなかった。したがって、実施例 2 では表面ラフネスの成長やヒロックの発生を抑止していることに加えて、Ag-Pd-Cu-Ge 系銀合金が加熱処理を経た後も硫化されなかったため、高反射率を維持したと考えられる。これは主として Ge の添加

効果と考えられる。

【0043】

次にAg-Pd-Cu-Ge系銀合金について、Ge含量変化による耐熱性、反射率の評価を行なった。

(実施例3)

【0044】

実施形態に示した方法で、98.4Ag-0.8Pd-0.3Cu-0.5Geの銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は200nmであった。この銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを実施例3とした。実施例3の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図8(a)に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra(nm)は1.727、RMS(nm)は2.314、P-V(nm)は28.06であった。さらに、実施例3の銀合金薄膜の反射率を実施例1と同様に測定した。結果を図9に示した。

(実施例4)

【0045】

実施形態に示した方法で、97.9Ag-0.8Pd-0.3Cu-1.0Geの銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は200nmであった。この銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを実施例4とした。実施例4の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図8(b)に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra(nm)は1.252、RMS(nm)は1.656、P-V(nm)は22.75であった。

(実施例5)

【0046】

実施形態に示した方法で、97.4Ag-0.8Pd-0.3Cu-1.5Geの銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は200nmであった。この銀合金薄膜を空气中、250℃で1時間加熱処理を行なった。これを実施例5とした。実施例5の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図8(c)に示した。このとき、面粗さ解析によると、Ra(nm)は2.128、RMS(nm)は2.289、P-V(nm)は22.89であった。

(比較例4)

【0047】

比較例4のAFM画像を比較のため図8(d)に示した。図9に反射率を示した。

【0048】

図8を参照すると、実施例3～5は比較例4と比較すると、加熱処理による柱状粒子の成長が抑制されている。これはCuとGeの相乗作用により耐熱性が向上したからと考えられる。また図9で実施例3は比較例4よりも反射率が高い。これは耐熱性向上により表面が平坦に保たれたためと考えられる。また、反射膜の硫化が抑制されたためと考えられる。このとき目視によると比較例4がやや黄色化していたのに対して実施例3～5は着色していなかった。

【0049】

次にAg-Pd-Cu-Ge系銀合金について、Ge含量変化による耐高温高湿性の評価を行なった。

(実施例6)

【0050】

実施形態に示した方法で、 $98.4\text{Ag}-0.8\text{Pd}-0.3\text{Cu}-0.5\text{Ge}$ の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は $200\text{nm}$ であった。この銀合金薄膜を空气中、 $85^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ で $0.5$ 時間、高温高湿処理を行なった。これを実施例6とした。実施例6の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図10(a)に示した。このとき、面粗さ解析によると、 $R_a(\text{nm})$ は $1.471$ 、 $RMS(\text{nm})$ は $1.884$ 、 $P-V(\text{nm})$ は $20.76$ であった。

(実施例7)

【0051】

実施形態に示した方法で、 $97.9\text{Ag}-0.8\text{Pd}-0.3\text{Cu}-1.0\text{Ge}$ の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は $200\text{nm}$ であった。この銀合金薄膜を空气中、 $85^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ で $0.5$ 時間、高温高湿処理を行なった。これを実施例7とした。実施例7の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図10(b)に示した。このとき、面粗さ解析によると、 $R_a(\text{nm})$ は $0.9948$ 、 $RMS(\text{nm})$ は $1.486$ 、 $P-V(\text{nm})$ は $30.55$ であった。

(実施例8)

【0052】

実施形態に示した方法で、 $97.4\text{Ag}-0.8\text{Pd}-0.3\text{Cu}-1.5\text{Ge}$ の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は $200\text{nm}$ であった。この銀合金薄膜を空气中、 $85^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ で $0.5$ 時間、高温高湿処理を行なった。これを実施例8とした。実施例8の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図10(c)に示した。このとき、面粗さ解析によると、 $R_a(\text{nm})$ は $0.8017$ 、 $RMS(\text{nm})$ は $1.016$ 、 $P-V(\text{nm})$ は $9.146$ であった。

(比較例7)

【0053】

実施形態に示した方法で、 $98.9\text{Ag}-0.8\text{Pd}-0.3\text{Cu}$ の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜した。膜厚は $200\text{nm}$ であった。この銀合金薄膜を空气中、 $85^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ で $0.5$ 時間、高温高湿処理を行なった。これを比較例7とした。比較例7の銀合金薄膜についても実施例1と同様にAFM観察を行い、AFM画像を図10(d)に示した。このとき、面粗さ解析によると、 $R_a(\text{nm})$ は $1.302$ 、 $RMS(\text{nm})$ は $1.646$ 、 $P-V(\text{nm})$ は $14.40$ であった。

【0054】

図10を参照すると、上記の高温高湿条件では実施例3～5、比較例4は、粒成長及び柱状粒子成長はみられない。

【0055】

次に $\text{Ag}-\text{Pd}-\text{Cu}-\text{Ge}$ 系銀合金について、Ge含量変化による耐硫化性の評価を行なった。

(実施例9)

【0056】

実施例1と同じ銀合金薄膜(膜厚 $200\text{nm}$ )を $100\text{ppm}$ の硫化水素雰囲気 $48$ 時間さらした後の反射率を測定した。結果を表1に示す。

(実施例10)

【0057】

実施形態に示した方法で、 $97.9\text{Ag}-0.8\text{Pd}-0.3\text{Cu}-1.0\text{Ge}$ の銀合金スパッタリングターゲット材を作製した。この銀合金スパッタリングターゲット材を用いて、平滑な表面を有する石英ガラス基板上に、上記組成の銀合金反射膜をスパッタリング法により成膜して実施例10とした。実施例10の銀合金薄膜（膜厚200nm）を100ppmの硫化水素雰囲気中に48時間さらした後の反射率を測定した。結果を表1に示す。

（比較例8）

【0058】

純銀薄膜（膜厚200nm）を100ppmの硫化水素雰囲気中に48時間さらした後の反射率を測定した。結果を表1に示す。

（比較例9）

【0059】

比較例3と同じ銀合金薄膜（膜厚200nm）を100ppmの硫化水素雰囲気中に48時間さらした後の反射率を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

表1を参照すれば明らかとなお、Geを含む実施例9、10は耐硫化性が際立って優れていて、反射率の低下が少ないことがわかる。

【表1】

波長	反射率 (%)			
	実施例 9	実施例 10	比較例 8	比較例 9
700nm	63.14	87.67	27.87	29.48
550nm	42.08	76.48	14.94	17.00
400nm	23.31	55.18	14.32	15.27

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】銀合金を傾注させる鋳型の一形態を示す概略図であって、鋳型の上部を加熱する場合を示す。

【図2】銀合金を傾注させる鋳型の第2形態を示す概略図であって、鋳型の下部を冷却する場合を示す。

【図3】冷却したインゴットについて押湯部のカットライン（a-a'ライン）の一形態を示す概略図である。

【図4】銀合金薄膜の成膜後のAFM画像であって、（a）は実施例1、（b）は比較例1、（c）比較例3は、（d）は比較例5を示す。

【図5】実施例1、比較例1、3、5の反射スペクトルの比較を示すグラフである。

【図6】銀合金薄膜の250℃1時間の加熱処理後のAFM画像であって、（a）は実施例2、（b）は比較例2、（c）は比較例4、（d）は比較例6を示す。

【図7】実施例2、比較例2、4、6の反射スペクトルの比較を示すグラフである。

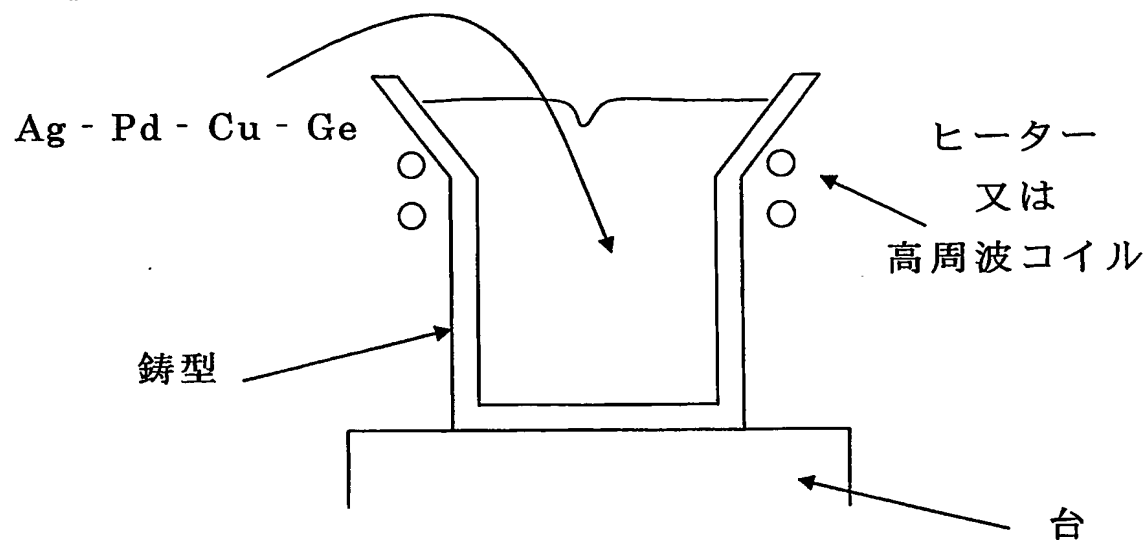
【図8】 $\text{Ag-Pd-Cu-Ge}$ 系銀合金薄膜のGe含量変化による、250℃1時間の加熱処理後のAFM画像であって、（a）は実施例3、（b）は実施例4、（c）は実施例5、（d）は比較例4を示す。

【図9】実施例3及び比較例4の反射スペクトルの比較を示すグラフである。

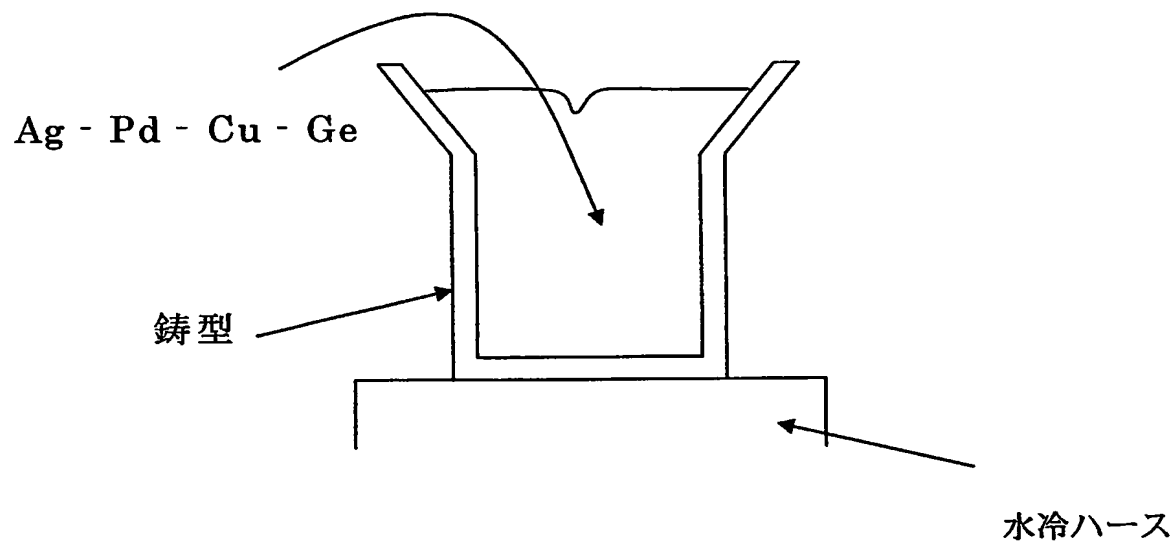
【図10】 $\text{Ag-Pd-Cu-Ge}$ 系銀合金薄膜のGe含量変化による、高温高湿処理（85℃90%RH、30分後）のAFM画像であって、（a）は実施例6、（b）は実施例7、（c）は実施例8、（d）は比較例7を示す。

【書類名】 図面

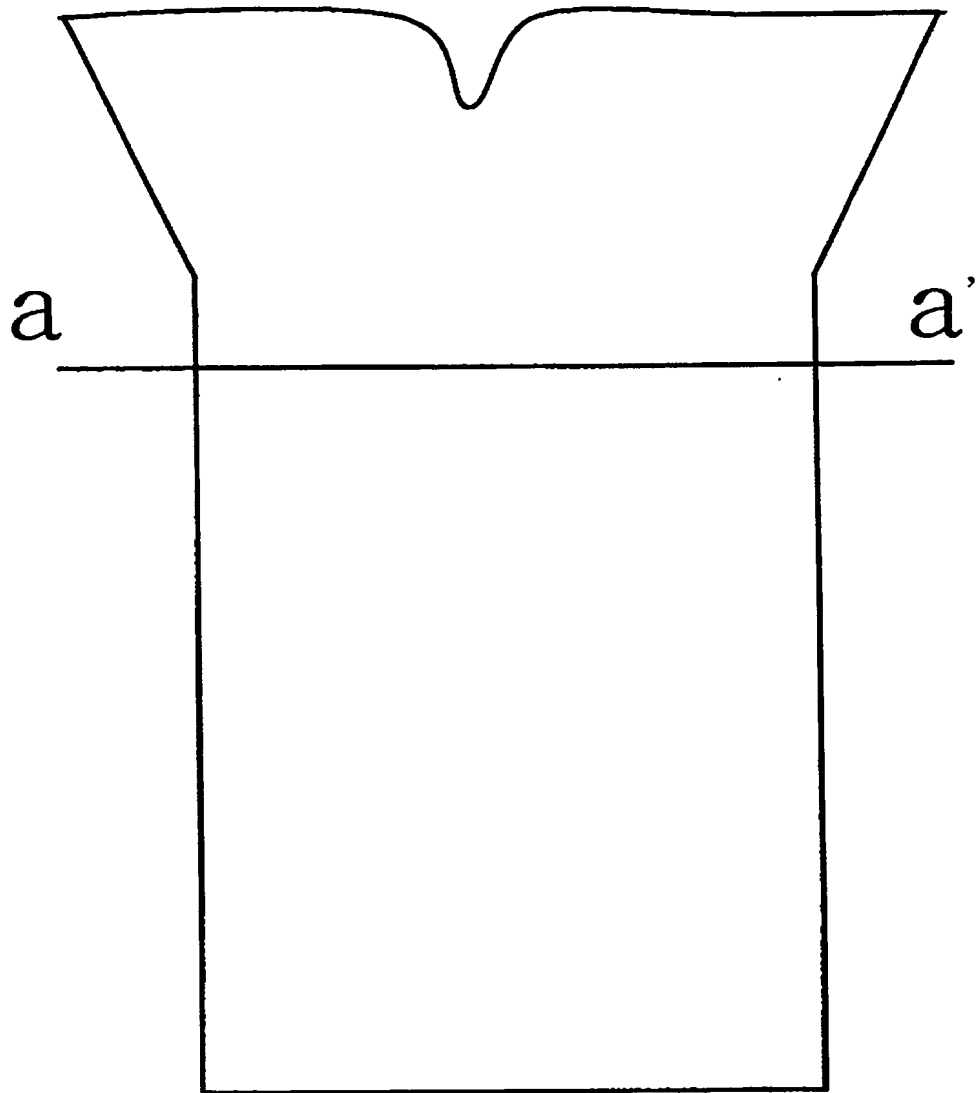
【図 1】



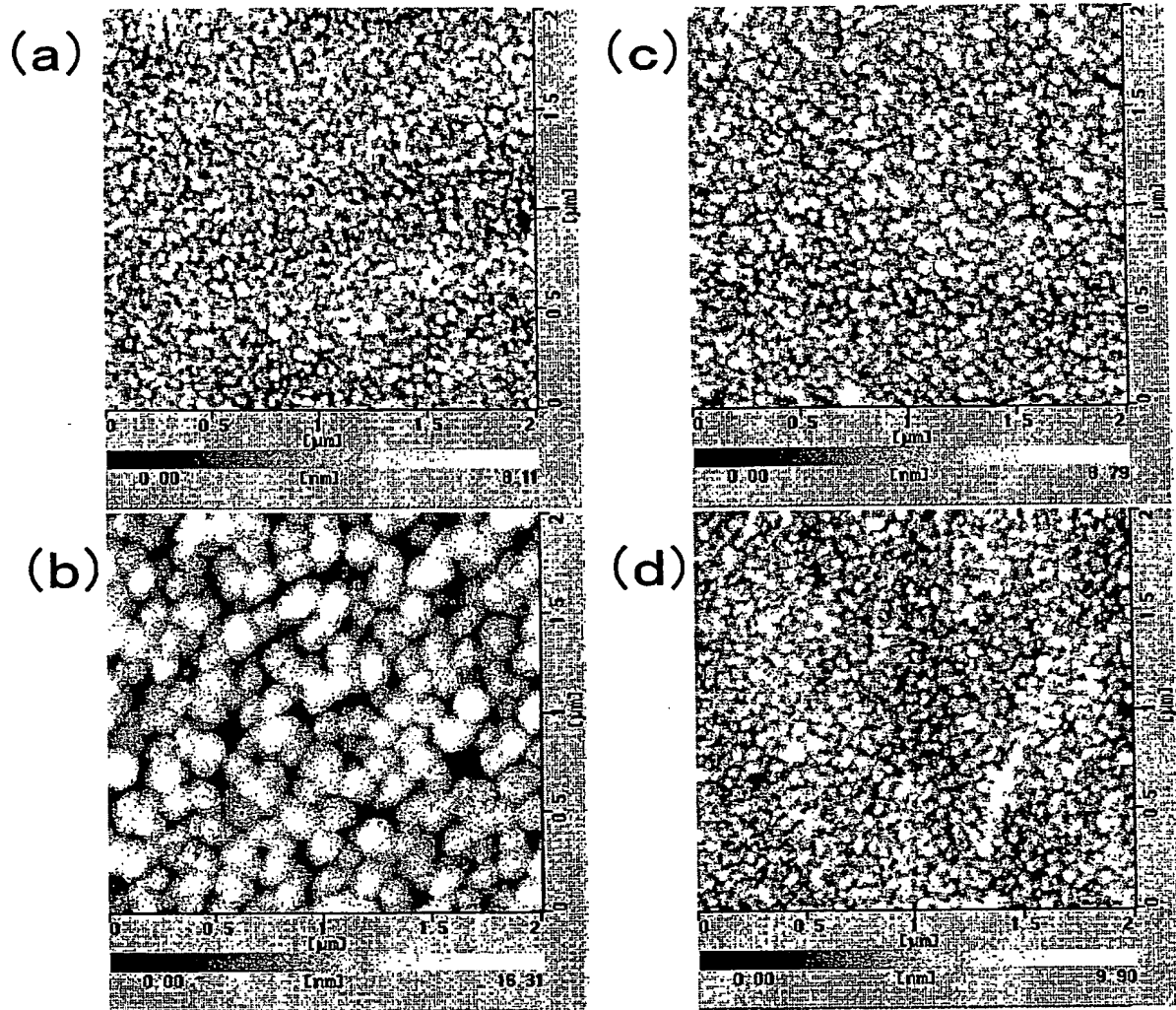
【図 2】

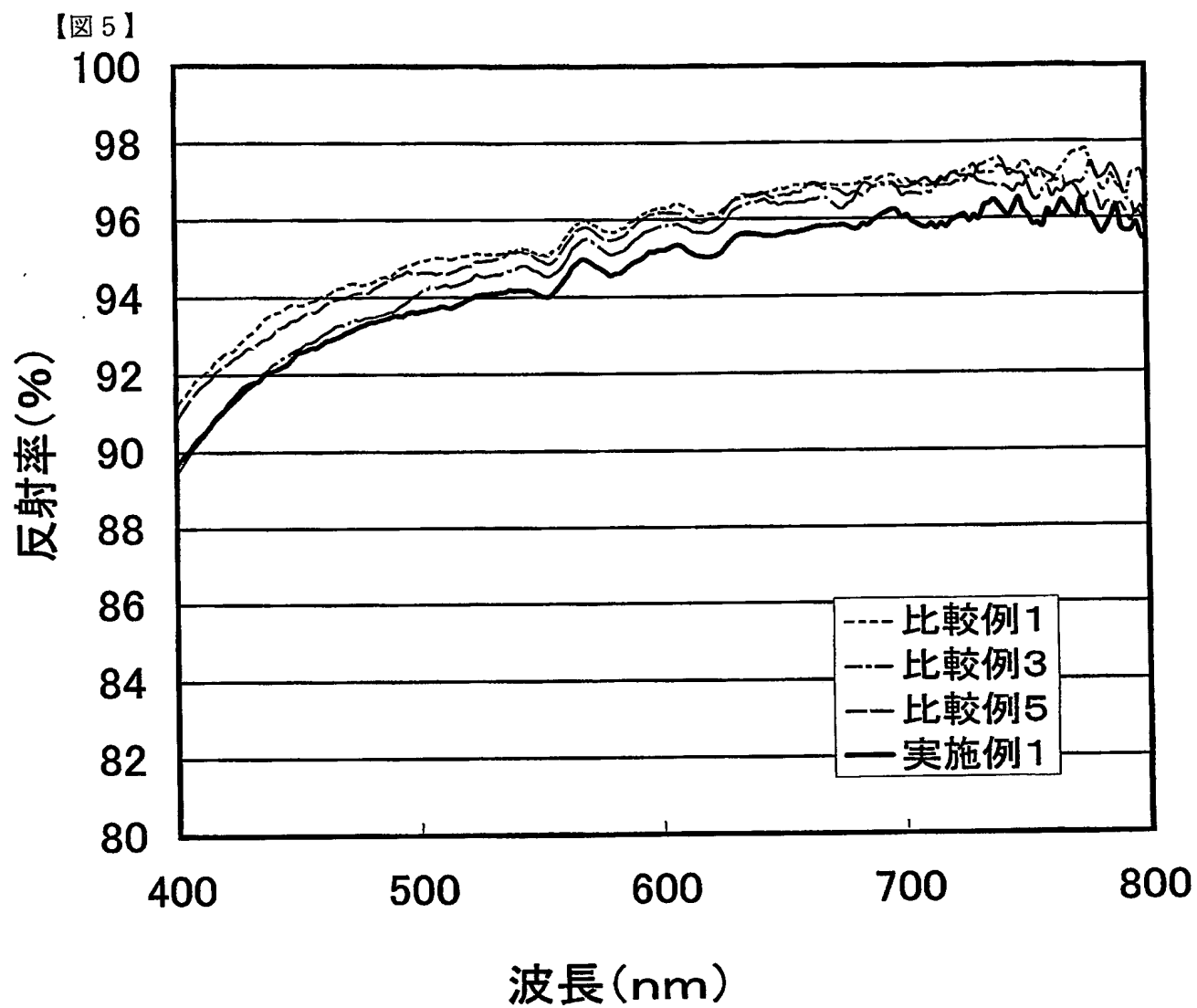


【図 3】



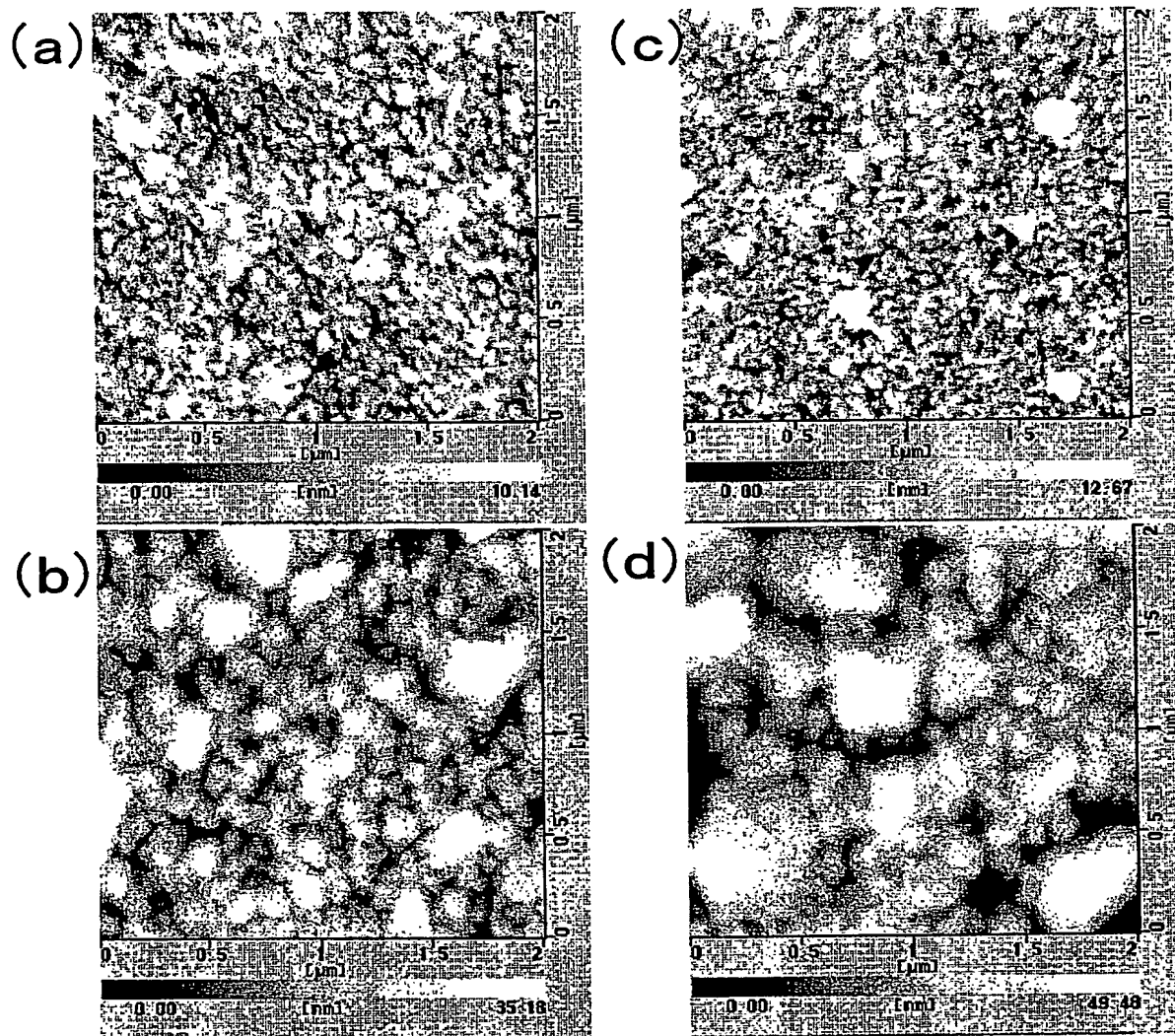
【図 4】

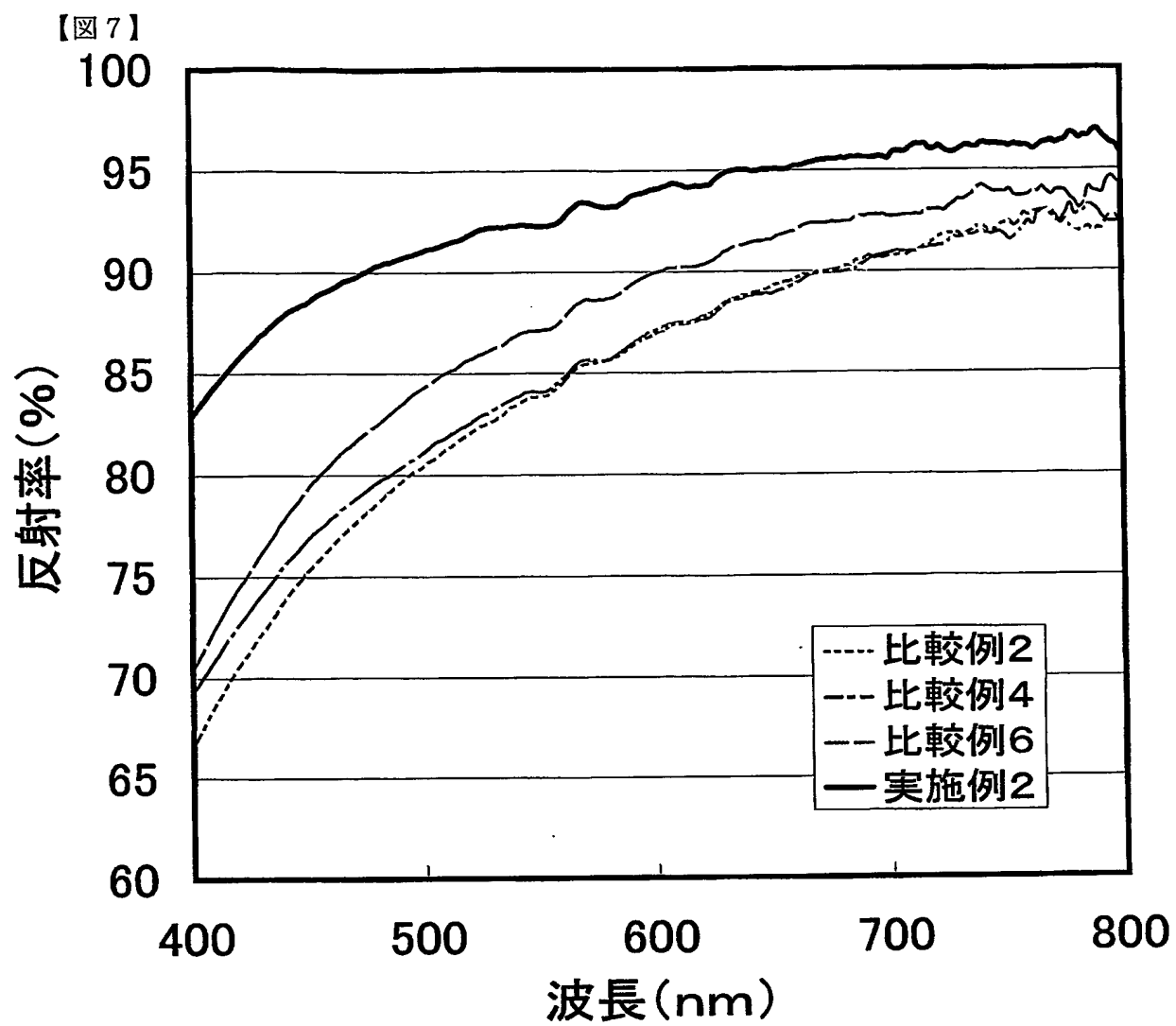






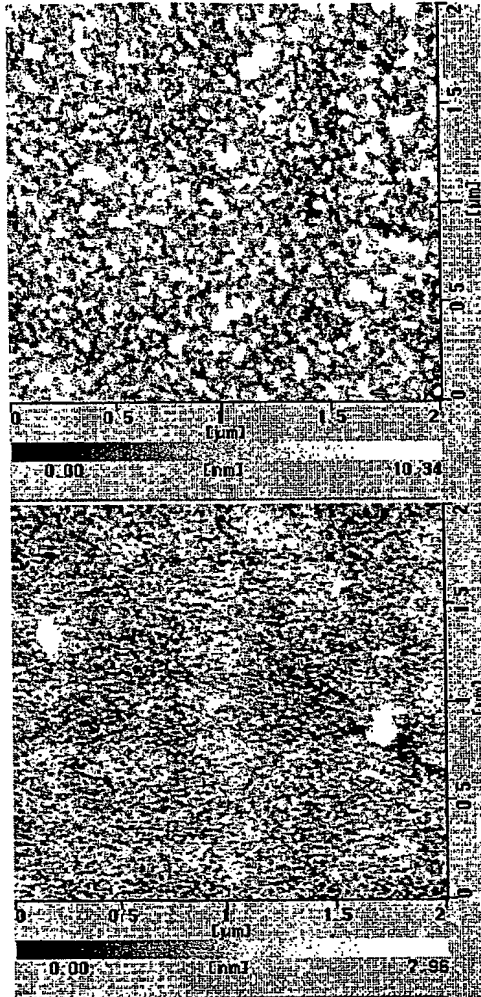
【図 6】



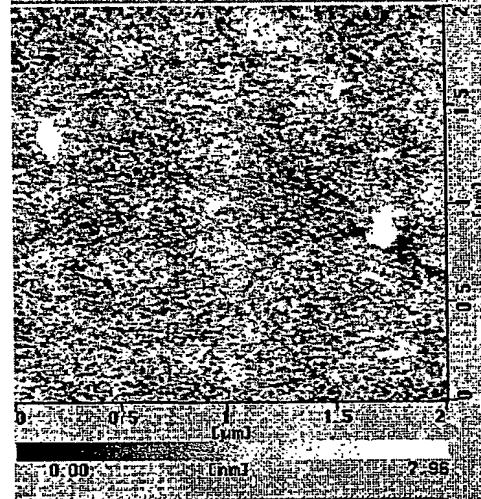


【図 8】

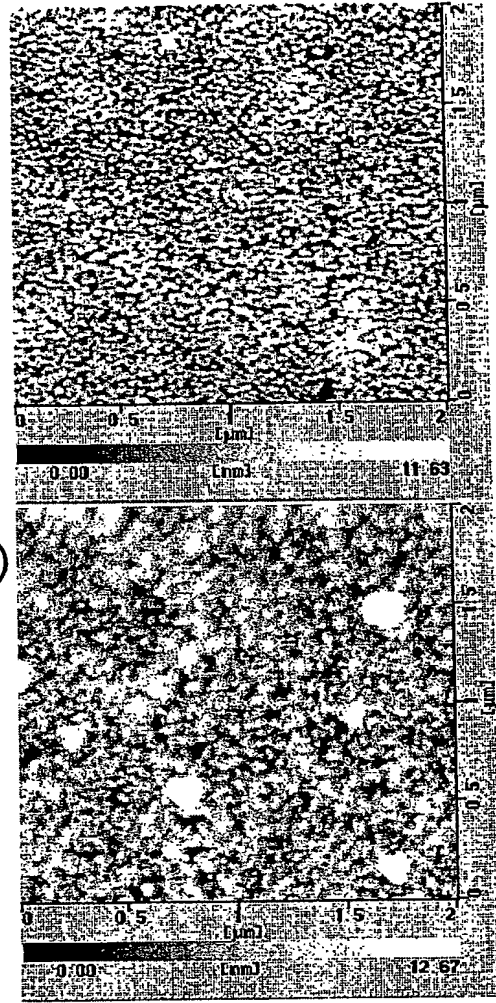
(a)



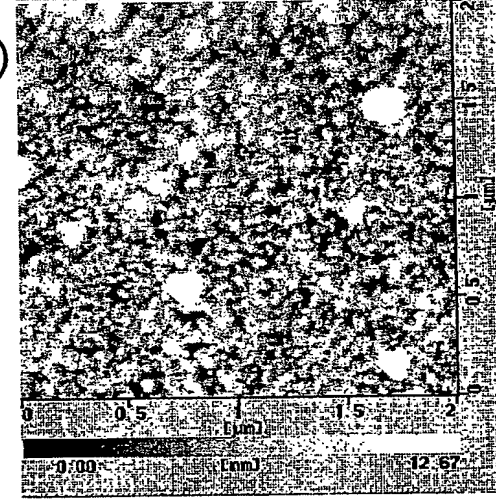
(b)

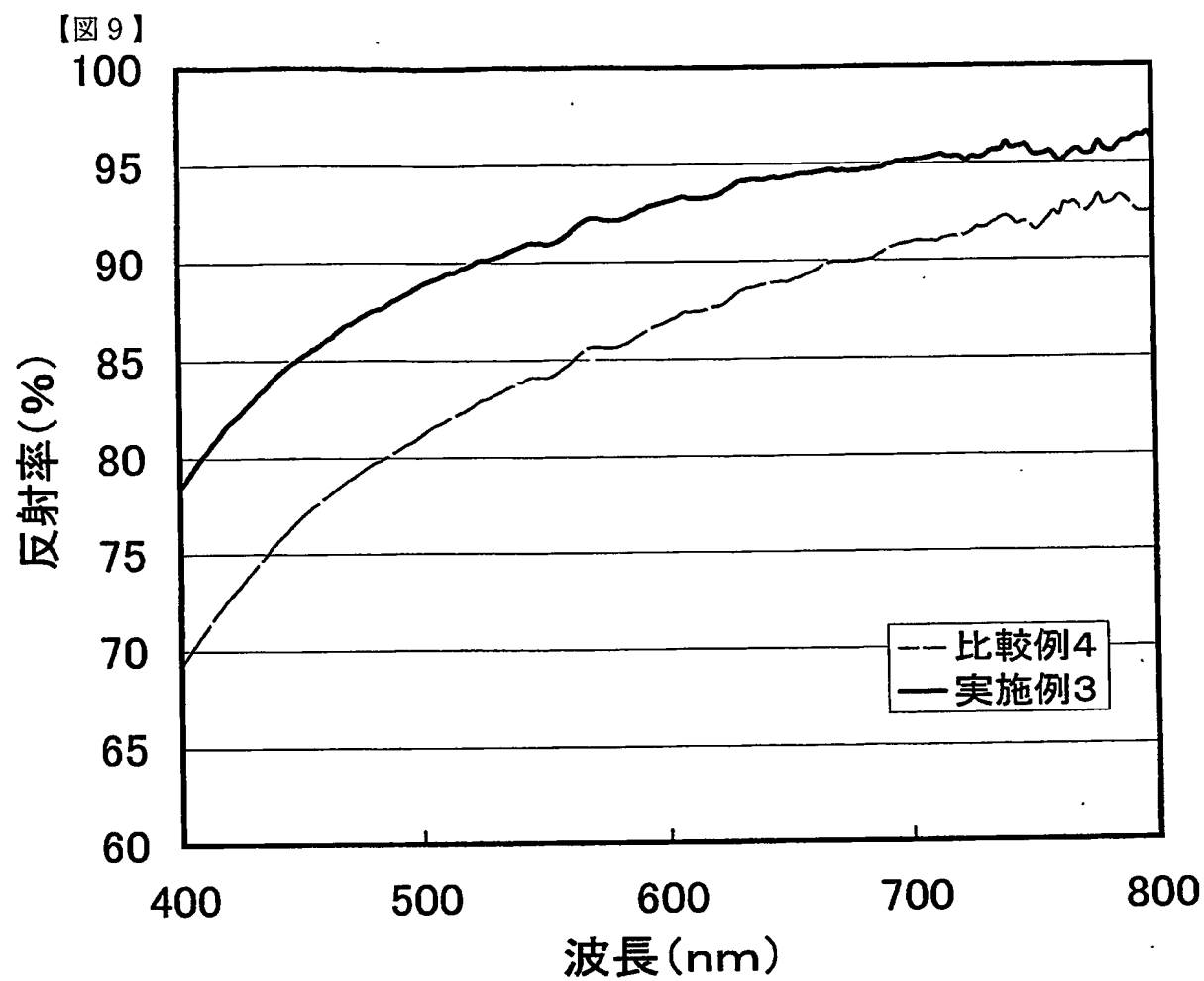


(c)

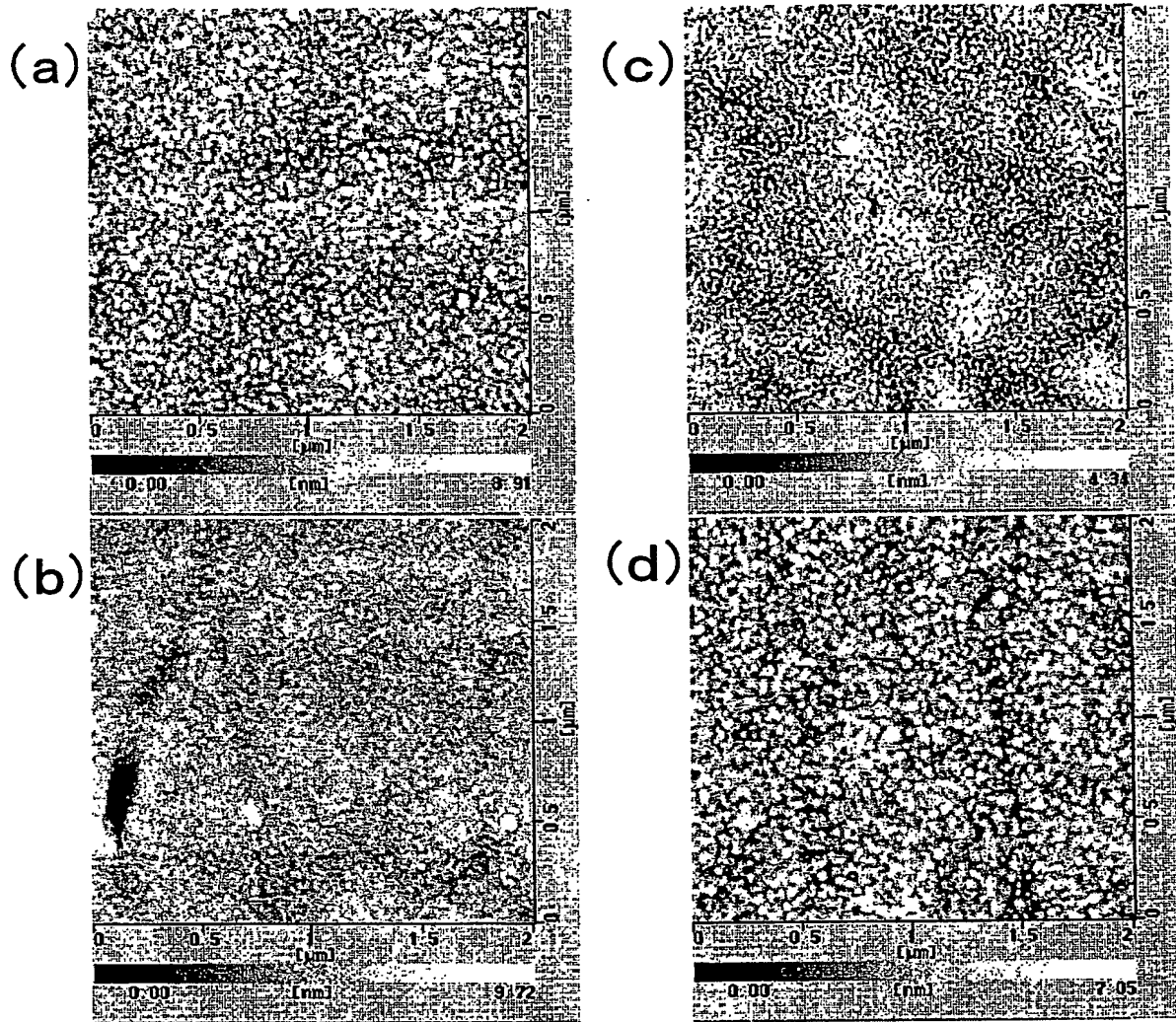


(d)





【図 10】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 本発明は、カラー液晶ディスプレイの製造工程である加熱工程を経ても、熱劣化による反射率の低下が極めて少なく且つ硫化による黄色化を生じにくいという2つの特性を併せ持った反射電極膜を形成しうるAg-Pd-Cu-Ge系銀合金を提供することを目的とする。

**【解決手段】** 本発明に係る銀合金は、Agを主成分とし、Pd含量を0.10～2.89wt%、Cu含量を0.10～2.89wt%、Ge含量を0.01～1.50wt%とし、且つPd、Cu及びGeの合計含量を0.21～3.00wt%として、少なくとも4元素からなる組成を有することを特徴とする。

**【選択図】** 図7

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 3 5 7 6 0
受付番号	5 0 3 0 1 5 9 5 5 9 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 9 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 9月26日

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 7 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 3 6 5 6 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 9 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都豊島区南大塚 2 丁目 3 7 番 5 号

氏 名

株式会社フルヤ金属



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**